

DERWENT- 2002-240948

ACC-NO:

DERWENT- 200319

WEEK:

COPYRIGHT 2011 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Carbamate compound, useful as a fragrant additive for cleaning, washing and dishwashing agents, is prepared by reaction of free isocyanate group containing compound with fragrant alcohol

INVENTOR: GASSENMEIER T; GASSENMEIER T O ; GERKE T ; SAUF S ; ZANDER L

PATENT-ASSIGNEE: HENKEL KGAA[HENK]

PRIORITY-DATA: 2000DE-1028764 (June 9, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>WO 0194438 A1</u>	December 13, 2001	DE
AU 200177497 A	December 17, 2001	EN
DE 10028764 A1	December 20, 2001	DE
EP 1287053 A1	March 5, 2003	DE

DESIGNATED-STATES: AU BG BR BY CA CN CZ DZ HU ID IL IN JP KR MX NO NZ PL RO
RU SG SI SK UA US UZ VN YU ZA AT BE CH CY DE DK ES FI FR
GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR AT BE CH CY DE DK ES FI FR
GB GR IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI TR

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO2001094438A1	N/A	2001WO-EP06129	May 30, 2001
DE 10028764A1	N/A	2000DE-1028764	June 9, 2000
AU 200177497A	N/A	2001AU-077497	May 30, 2001
EP 1287053A1	N/A	2001EP-955295	May 30, 2001
EP 1287053A1	Based on	2001WO-EP06129	May 30, 2001

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPS	<u>A61</u> <u>K</u> <u>8/87</u> 20060101

CIPS	<u>A61</u>	<u>Q</u>	<u>13/00</u>	20060101
CIPS	<u>A61</u>	<u>Q</u>	<u>19/00</u>	20060101
CIPS	<u>A61</u>	<u>Q</u>	<u>5/02</u>	20060101
CIPS	<u>C07</u>	<u>C</u>	<u>269/02</u>	20060101
CIPS	<u>C07</u>	<u>C</u>	<u>271/06</u>	20060101
CIPS	<u>C08</u>	<u>G</u>	<u>18/28</u>	20060101
CIPS	<u>C08</u>	<u>G</u>	<u>18/67</u>	20060101
CIPS	<u>C08</u>	<u>G</u>	<u>18/71</u>	20060101
CIPS	<u>C08</u>	<u>G</u>	<u>18/73</u>	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 0194438 A1

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A compound (I) is prepared by reaction of at least one free isocyanate group containing organic compound with a fragrant alcohol R1OH under conventional conditions to form carbamate groups -NHC(=O)-OR1.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for a composition (II) containing the compound (I).

USE - The compound (I) is useful as a fragrant additive for adhesives, polymers, paints, cosmetics, cleaning agent, softening agent, washing and dishwashing agents (claimed).

ADVANTAGE - The compound (I) liberates fragrant alcohols over an extended period of time.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

ORGANIC CHEMISTRY

Preferred Composition: The free isocyanate group containing compound is a mono-, di- or tri-isocyanate, preferably 1-hexane-isocyanate, 9-cis-octadecene-1-isocyanate, isophoronediiisocyanate, hexaethylenediiisocyanate, xylylene diisocyanate, toluene diisocyanate or one of 57 other specifically named isocyanates.

The compound (I) is of formula (1). $R(-NH-C(=O)-OR_1)_n$ (1).

R = group derived from a 1-30C mono, di- or triisocyanate;

n = 1-3.

The polyurethane base contains 0.1-20 wt.% free isocyanate groups and has an average molecular weight of 500-30000.

The free isocyanate group containing organic compound has an ionic group, preferably -COO- or a cationic protonated amine.

The fragrant alcohol is amyl alcohol, hexyl alcohol, decyl alcohol, borneol, tetrahydroionol, 2-cyclohexoxypropanol or 82 other specifically named alcohols.

The composition (II) is a cosmetic, cleaning, washing, rinsing, softening, dishwashing or hand washing composition containing 0.1-10 wt.% of the compound (I).

The composition (II) is an adhesive, polymer or paint.

Hexamethyldiisocyanate (84 g) was added dropwise to geraniol (154 g) in methylethyl ketone (70 g) at 100 degreesC over a 10 minute period. The reaction was terminated when the NCO content was less than 0.1 wt.%. The solvent was removed and the residue recrystallized from methylethylketone. The initially aroma-free substance was mixed with a dish washing composition and used in a commercially available dish washer. At the end of the wash cycle a pleasant fragrance of geraniol had been established which was still discernible after 0.5 h.

TITLE- CARBAMATE COMPOUND USEFUL FRAGRANCE ADDITIVE CLEAN WASHING
TERMS: DISHWASHER AGENT PREPARATION REACT FREE ISOCYANATE GROUP
CONTAIN ALCOHOL

DERWENT-CLASS: A25 A60 A96 A97 D21 D25 E19 G02 G03

CPI-CODES: A08-M04; D08-B12; D11-B23; D11-D01A; D11-D01B; D11-D01E;
E10-A12C1; G02-A03; G03-B01; G03-B02;

CHEMICAL- Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code H7 H723 K0 L4
CODES: L463 L499 M220 M224 M232 M272 M282 M315 M321 M332 M342
M383 M391 M416 M720 N209 N234 N262 N309 N341 N361 N513
Q130 Q253 Q254 Q273 Q331 Q332 R032 Specific Compounds
RA6ASS Registry Numbers 504391

Chemical Indexing M3 *02* Fragmentation Code G001 G002
G003 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G019 G020
G021 G022 G029 G030 G031 G033 G034 G038 G039 G040 G050
G060 G100 G111 G112 G113 G221 G299 G553 G563 G623 G699
H713 H716 H721 H722 H723 K0 L4 L462 L463 L499 L610 L640
M111 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M132 M137 M139
M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M272 M273 M280
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321

M322 M331 M332 M333 M340 M342 M343 M373 M383 M391 M392
M414 M415 M416 M510 M520 M530 M531 M532 M533 M540 M541
M542 M543 M620 M720 N209 N234 N262 N309 N341 N361 N513
Q130 Q253 Q254 Q273 Q331 Q332 R032 Markush Compounds
005615101

Chemical Indexing M3 *03* Fragmentation Code H4 H401 H481
H7 H722 H8 M220 M224 M232 M272 M281 M320 M416 M730
Specific Compounds R00780 Registry Numbers 8332

Chemical Indexing M3 *04* Fragmentation Code K0 L2 L230
L299 M280 M315 M321 M332 M342 M383 M391 M416 M620 M730
Specific Compounds R01455 Registry Numbers 67214

Chemical Indexing M3 *05* Fragmentation Code H4 H401 H481
H8 M210 M215 M231 M272 M281 M320 M416 M620 M730 Specific
Compounds R00305 Registry Numbers 1980

Chemical Indexing M3 *06* Fragmentation Code H4 H401 H481
H8 M210 M216 M231 M272 M281 M320 M416 M620 M730 Specific
Compounds R00926 Registry Numbers 167

Chemical Indexing M3 *07* Fragmentation Code H4 H401 H481
H8 M220 M224 M231 M272 M281 M320 M416 M620 M730 Specific
Compounds R00948 Registry Numbers 5860

Chemical Indexing M3 *08* Fragmentation Code G031 G034
G038 G060 G623 H4 H401 H461 H8 M210 M211 M240 M283 M320
M415 M510 M520 M530 M541 M730 Specific Compounds R01307
Registry Numbers 89126

Chemical Indexing M3 *09* Fragmentation Code G017 G100 H4
H401 H441 H8 M210 M211 M214 M233 M240 M283 M320 M414 M510
M520 M531 M540 M730 Specific Compounds R01090 R16639
Registry Numbers 747

**UNLINKED-
DERWENT-
REGISTRY-
NUMBERS:** ; 0305U ; 0305S ; 0780U ; 0780S ; 0926U ; 0926S ;
0948U ; 0948S ; 1090U ; 1090S ; 1307U ; 1307S ;
1455U ; 1455S

**ENHANCED-
POLYMER-
INDEXING:** Polymer Index [1.1] 018 ; P0000;

Polymer Index [1.2] 018 ; ND00; Q9999 Q6644*R;

Polymer Index [1.3] 018 ; D01 D11 D10 D12 D13*R
D18*R D19 D18 D22*R D31 D32 D76 D53 D51 D54 D55 D57
D58 D59 D14 D13; A999 A191; A999 A759; L9999 L2824;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-072394

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/94438 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/28**,
C07C 269/02, A61K 7/46

GASSENMEIER, Thomas, Otto [DE/DE]; Mannheimer
Weg 16, 40229 Düsseldorf (DE). **GERKE, Thomas**
[DE/DE]; Im Melchersfeld 6, 41468 Neuss (DE). **SAUF,**
Silvia [DE/DE]; Recklinghauserstr. 5, 40472 Düsseldorf
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06129

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Mai 2001 (30.05.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BG, BR, BY, CA,
CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL,
RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 28 764.6 9. Juni 2000 (09.06.2000) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT**
AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ZANDER, Lars**
[DE/DE]; Cäcilienstrasse 12, 40597 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: URETHANE BASED ON ORGANOLEPTICALLY ACTIVE AROMATIC ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: URETHANE BASIEREND AUF ORGANOLEPTISCH AKTIVEN DUFTALKOHOLEN

(57) Abstract: The invention relates to urethane compounds which release organoleptically active aromatic alcohols; a method for producing said urethane compounds; and the use thereof in cosmetic, glue, paint and plastic compositions, and cleaning product, softener, washing-up and dishwasher detergent compositions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Urethan-Verbindungen, welche organoleptisch aktive Duftalkohole freisetzen, ein Verfahren zur Herstellung solcher Urethan-Verbindungen sowie die Verwendung derselben in kosmetischen Zusammensetzungen, Klebstoff-, Lack- und Kunststoffzusammensetzungen, Reinigungsmittel-, Waschmittel-, Weichspüler-, Handspülmittel- und Geschirrspülmittelzusammensetzungen für Spülautomaten.



WO 01/94438 A1

Urethane basierend auf organoleptisch aktiven Duftalkoholen

5

Die Erfindung betrifft Urethan-Verbindungen, welche organoleptisch aktive Duftalkohole freisetzen, ein Verfahren zur Herstellung solcher Urethan-Verbindungen sowie die Verwendung derselben in kosmetischen Zusammensetzungen, Reinigungsmittel-, Waschmittel-, Weichspüler-, Handspülmittel- und Geschirrspülmittelzusammensetzungen für Spülautomaten.

10

Eine grundsätzliche Methode zur Freisetzung von organoleptisch aktiven Substanzen, z. B. aus Waschmitteln, ist diese direkt der Anwendungsformulierung zuzusetzen. Nachteil dieses Verfahrens ist die sofortige Freisetzung des Duftstoffes aus der Formulierung, was zu einem temporären Dufteffekt führt und somit die Lagerfähigkeit der Formulierung stark herabsetzt. Versuche zur Einkapselung solcher Substanzen oder zum Einschuss in Cyclodextrine zeigten sich als wenig erfolgreich oder aufgrund der hohen Rohstoffpreise als unwirtschaftlich. Vorteilhafter erwies sich die Immobilisierung durch chemische Derivatisierung. So lehrt die WO95/04809 die langsame Spaltung von Duftalkoholestern mittels Lipasen, was einen langanhaltenden Duft hervorruft. In WO97/30687 und EP 0816322 erfolgt die Anbindung an Sulfonate, Sulfate und Phosphate, wobei ähnliche Effekte erzielt werden. Weitere Möglichkeiten zur gezielten langsamen Freisetzung von Duftalkoholen sind Betainester, wie in EP 0799885 gezeigt, α -tertiäre Kohlenstoffester in WO98/07810, β -Ketoester in WO98/07813 oder lineare oder zyklische Acetale.

15

20

25

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Substanzklassen zur gezielten Freisetzung von Duftalkoholen über einen längeren Zeitraum hinweg bereitzustellen. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch chemische Anbindung einer Duftalkoholkomponente an ein Isocyanat unter Bildung eines Urethans.

30

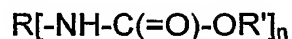
2

Im einzelnen betrifft die Erfindung eine Verbindung erhältlich durch Umsetzung einer wenigstens eine freie Isocyanat-Gruppe enthaltenden organischen Verbindung mit einem Duftalkohol R'OH unter üblichen Bedingungen zur Bildung von Carbamat-Gruppen -NHC(=O)-OR'.

5

Die freie Isocyanat-Gruppen enthaltende organische Verbindung ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di- und Triisocyanaten und Polyurethan-Grundgerüsten.

10 In einer Ausführungsform betrifft die Erfindung somit eine Verbindung der Formel



15 worin $n = 1, 2$ oder 3 ist und sich R ableitet von aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Mono-, Di- oder Triisocyanaten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen.

Die aliphatischen und alicyclischen Isocyanate enthalten vorzugsweise 1 bis 18 und besonders bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatome. Die aromatischen Isocyanate enthalten vorzugsweise wenigstens 5, besonders bevorzugt wenigstens 6 und vorzugsweise höchstens 18 Kohlenstoffatome.

20

Für $n = 1$ leitet sich R besonders bevorzugt ab aus Monoisocyanaten der Gruppe 1-Hexanisocyanat, 1-Heptanisocyanat, 1-Octanisocyanat, 1-Nonanisocyanat, 1-Decanisocyanat, 1-Undecanisocyanat, 10-Undecen-1-isocyanat, 1-Dodecanisocyanat, 1-Tridecanisocyanat, 1-Tetradecanisocyanat, 1-Pentadecanisocyanat, 1-Hexadecanisocyanat, 1-Heptadecanisocyanat, 1-Octadecanisocyanat, 9-cis-Octadecen-1-isocyanat, 9-trans-Octadecen-1-isocyanat, 9-cis-Octadecen-1,12-diisocyanat, all-cis-9,12,15-Octadecadien-1-isocyanat, all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-isocyanat, 1-Nonadecanisocyanat, 1-Eicosanisocyanat, 9-cis-Eicosen-1-isocyanat, 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-isocyanat, 1-Heneicosanisocyanat, 1-Docosanisocyanat, 13-cis-Docosen-1-isocyanat, 13-trans-Docosen-1-isocyanat.

25

30

Für $n = 2$ leitet sich R besonders bevorzugt ab von Diisocyanaten aus der Gruppe bestehend aus Toluylendiisocyanat, Bitoluylendiisocyanat, Dianisidindiisocyanat, Tetramethylenendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, m-Xylylendiisocyanat, C₁-C₆ Alkylbenzoldiisocyanat, 1-Chlorobenzol-2,4-diisocyanat, Cyclohexylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethoxydiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 1-Nitrobenzol-2,4-diisocyanat, 1-Alkoxybenzol-2,4-diisocyanat, Ethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Cyclohexylen-1,2-diisocyanat, 3,3'-Dichloro-4,4'-biphenylendiisocyanat, Diphenylendiisocyanat, 2-Chlorotrimethylenendiisocyanat, Butylen-1,2-diisocyanat, Ethylidendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylethandiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, Cyclohexandiisocyanat und Isophorondiisocyanat.

Für $n = 3$ leitet sich R besonders bevorzugt ab aus den Triisocyanaten der Gruppe Triphenylmethantriisocyanat, Diphenylmethantriisocyanat, Butan-1,2,2-triisocyanat, Trimethylolpropanantoluylendiisocyanat trimer, 2,4,4'-Diphenylethertriisocyanat, Polymethylenpolyphenylisocyanat.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren, das Polyurethan-Grundgerüst R bildenden Polyurethane weisen einen Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan-Grundgerüst, auf. Die Bestimmung des Gehalts von freien Isocyanat-Gruppen in Polyurethanen ist dem Fachmann bekannt. Hierzu kann beispielsweise auf Gerhard W. Becker (Hrsg), Kunststoff-Handbuch, Band 7: "Polyurethane" (hrsg. von Günter Oertel), 3. Auflage, München 1993, verwiesen werden. Die Polyurethane besitzen ferner vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 30.000, vorzugsweise 500 bis 20.000, besonders bevorzugt 500 bis 10.000.

Das Polyurethan-Grundgerüst kann nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren (vgl. Gerhard W. Becker [Hrsg], Kunststoff-Handbuch, Band 7: "Polyurethane" [hrsg. von Günter Oertel], 3. Auflage, München 1993, oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1992, Band 21, "Polyurethane") durch Um-

setzung von Polyisocyanaten mit Polyolen gebildet werden. Zu den Polyisocyanaten kann auf die oben genannten Di- und Triisocyanate verwiesen werden.

Das Polyurethan-Grundgerüst kann zusätzlich noch ionische funktionelle Gruppen tragen, wie beispielsweise die (COO⁻)- oder unter Kationenbildung protonierte Amine. Diese ionischen Gruppen können durch Reaktion der Isocyanate mit entsprechenden funktionelle Gruppen tragenden Polyolen hergestellt werden.

Vorzugsweise werden die Polyurethan-Grundgerüste hergestellt durch Reaktion der Polyisocyanate mit Polyolen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, and Neopentylglycol, Pentandiol-1,5, 3-Methylpentandiol-1,5, Bisphenol A, 1,2- oder 1,4-Cyclohexandiol, Caprolactondiol (Reaktionsprodukt aus Caprolacton und Ethylenglycol), hydroxyalkylierte Bisphenole, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythritol, Hexandiol-1,6, Heptandiol-1,7, Octandiol-1,8, Butandiol-1,4, 2-Methyloctandiol-1,8, Nonandiol-1,9, Decandiol-1,10, Cyclohexandimethylol, Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Di-, Tri- und Tetrapropylenglykol, Polyethylen- und Polypropylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 15.000, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Die genannten Polyole können ebenfalls sowohl einzeln als auch in beliebiger Mischung untereinander eingesetzt werden. Zur Bildung ionischer Gruppen im Polyurethan-Grundgerüst können der Reaktion in geeignetem Umfang Dihydroxycarbonsäuren enthaltend bis zu 24 Kohlenstoffatome oder Diethanolamin, Triethanolamin oder Dimethylethanolamin zugesetzt werden. Bevorzugte Dihydroxycarbonsäuren sind 2,2-Di(hydroxymethyl)essigsäure, 2,2,2-Tri(hydroxymethyl)essigsäure, 2,2-Di(hydroxymethyl)propionsäure, 2,2-Di(hydroxymethyl)butansäure, 2,2-Di(hydroxymethyl)pentansäure.

Der Rest R' leitet sich ab von einem Duftalkohol R'OH, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Amylalkohol, 2-Hexylalkohol, Hexylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol, Nonylalkohol, Decylalkohol, Undecylalkohol, Laurylalkohol, Myristicalkohol, 3-Methyl-but-2-en-1-ol, 3-Methyl-1-pentanol, cis-3-Hexenol, cis-4-Hexenol, 3,5,5-Trimethylhexanol, 3,4,5,6,6-Pentamethylheptan-2-ol, Citronellol, Geraniol, Oct-

1-en-3-ol, 2,5,7-Trimethyl octan-3-ol, 2-cis-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, 6-Ethyl-3-methyl-5-octen-1-ol, 3,7-Dimethyl-oct-3,6-dienol, 3,7-Dimethyloctanol, 7-Methoxy-3,7-dimethyl-octan-2-ol, cis-6-Nonenol, 5-Ethyl-2-nonanol, 6,8-Dimethyl-2-nonanol, 2,2,8-Trimethyl-7(8)-nonen-3-ol, Nona-2,6-dien-1-ol, 4-Methyl-3-decen-5-ol, 5-Dec-9-en-1-ol, Benzylalkohol, 2-Methyl-undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 2-Methyl-3-phenyl-3-propenol, 2-Phenylpropanol, 3-Phenylpropanol, 4-Phenyl-2-butanol, 2-Methyl-5-phenylpentanol, 2-Methyl-4-phenylpentanol, 3-Methyl-5-phenylpentanol, 2-(2-Methylphenyl)-ethanol, 4-(1-Methylethyl)benzylmethanol, 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on, 2-Phenoxyethanol, 4-(1-Methylethyl)-2-hydroxy-1-methylbenzol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 4-Methylphenol, Anisalkohol, p-Toluyalkohol, Zimtalkohol, Vanillin, Ethylvanillin, Eugenol, Isoeugenol, Thymol, Anethol, Decahydro-2-naphthalenol, Borneol, Cedrenol, Farnesol, Fenchylalkohol, Menthol, 3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol, α -Ionol, Tetrahydroionol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 3-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-(1, 1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-Isopropyl cyclohexanol, 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.3.1]hept-2-en-2-ethanol, 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-methanol p-Menth-8-en-3-ol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexenylmethanol, 4-(1-Methylethyl)cyclohexylmethanol, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 2,2,6-Trimethyl- α -propyl cyclohexanpropanol, 5-(2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyl)-3-methylpentan-2-ol, 3-Methyl-5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)pent-4-en-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopentyl-3-enyl)but-2-en-1-ol, 4-(5,5,6-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)cyclohexanol, 2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran, 2-Cyclohexylpropanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-4-methylcyclohexanol, 1-(2-tert-Butyl-cyclohexyloxy)-2-butanol, 1-(4-Isopropyl-cyclohexyl)-ethanol.

Die Erfindung betrifft zudem ein Verfahren zur Herstellung der oben genannten Duftalkoholurethane durch Umsetzung von einer wenigstens eine freie Isocyanat-Gruppe enthaltenden organischen Verbindung mit einem Duftalkohol R'OH unter üblichen Bedingungen zur Bildung eines Urethans in Substanz oder Lösung.

Derartige Reaktionen, die Einstellung sowie die Bestimmung von NCO-Gehalten sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt (vgl. Gerhard W. Becker [Hrsg.], Kunststoff-Handbuch, Band 7: "Polyurethane" [Hrsg. von Günter Oertel], 3. Auflage, München 1993, Seiten 11 - 21, 76 - 103 oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1992, Band 21, "Polyurethane".).

Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Isocyanaten oder Polyurethan-Grundgerüsten wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Lacken, Klebstoffen, Kunststoffen, wie Folien, als auch in kosmetischen Zusammensetzungen wie Deodorantien, Shampoos, Cremes, Lotionen, Seifen, Salben, Pudern und Aerosolen, Hand- und Maschinenspülmittelzusammensetzungen sowie Weichspülerzusammensetzungen, Wasch- und Reinigungsmitteln, sowie in Spülmitteln und Weichspülern. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden den genannten Zusammensetzungen in jeweils wirksamen Mengen, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung, zugesetzt. Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen sind nach Anwendung Duftfreisetzungszeiträume von bis zu vier Wochen erzielbar. Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

1. 154g Geraniol werden in 70g Methylethylketon vorgelegt und 84g HDI (Hexamethyldiisocyanat) innerhalb von 10 Minuten bei 100°C zugetropft. Der Abbruch der Reaktion erfolgt, nachdem der NCO-Gehalt unter einen Wert von 0,1 Gew.-% sinkt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand aus Methylethylketon umkristallisiert.
2. 154g Citronellol werden in 70g Methylethylketon vorgelegt und 84g HDI innerhalb von 10 Minuten bei 100°C zugetropft. Der Abbruch der Reaktion erfolgt, nachdem

der NCO-Gehalt unter einen Wert von 0,1 Gew.-% sinkt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand aus Methylethylketon umkristallisiert.

- 5 3. 156g Menthol werden in 70g Methylethylketon vorgelegt und 84g HDI innerhalb von 10 Minuten bei 100°C zugetropft. Der Abbruch der Reaktion erfolgt, nachdem der NCO-Gehalt unter einen Wert von 0,1 Gew.-% sinkt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 10 4. 154g Geraniol werden in 100g Methylethylketon vorgelegt und 211g Laurylisocyanat innerhalb von 20 Minuten bei 90°C zugetropft. Der Abbruch der Reaktion erfolgt, nachdem der NCO-Gehalt unter einen Wert von 0,1 Gew.-% sinkt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 15 5. 154g Geraniol werden in 150g Methylethylketon vorgelegt und 295g Stearylisocyanat innerhalb von 20 Minuten bei 90°C zugetropft. Der Abbruch der Reaktion erfolgt, nachdem der NCO-Gehalt unter einen Wert von 0,1 Gew.-% sinkt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 20 6. 154g Geraniol werden in 100g Methylethylketon vorgelegt und 295g Oleylisocyanat innerhalb von 20 Minuten bei 90°C zugetropft. Der Abbruch der Reaktion erfolgt, nachdem der NCO-Gehalt unter einen Wert von 0,1 Gew.-% sinkt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 25 7. 600g PEG 12000 werden in 600g Methylethylketon vorgelegt und langsam mit 17g HDI bei 80°C versetzt. Sobald der Isocyanatgehalt auf 0,35 NCO Gew.-% gefallen ist, werden 16g Geraniol hinzugegeben und 2 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 30 8. 300g PEG 6000 werden in 600g Methylethylketon vorgelegt und langsam mit 17g HDI bei 80°C versetzt. Sobald der Isocyanatgehalt auf 0,66 NCO Gew.-% gefallen ist, werden 16g Geraniol hinzugegeben und 2 Stunden bei gleicher Temperatur

gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

- 5 9. 200g PEG 4000 werden in 600g Methylethylketon vorgelegt und langsam mit 17g HDI bei 80°C versetzt. Sobald der Isocyanatgehalt auf 0,97 NCO Gew.-% gefallen ist, werden 16g Geraniol hinzugegeben und 2 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 10 10. 5,25g Diethanolamin werden in 50g Methylethylketon vorgelegt und langsam mit 17g HDI bei 80°C versetzt. Sobald der Isocyanatgehalt auf 9,52 NCO Gew.-% gefallen ist, werden 16g Geraniol hinzugegeben und 2 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 15 11. 7,5g Triethanolamin werden in 150g Methylethylketon vorgelegt und langsam bei 25g HDI bei 80°C versetzt. Sobald der Isocyanatgehalt auf 8,64 NCO Gew.-% gefallen ist, werden 24g Geraniol hinzugegeben und 2 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 20 12. 7g Dimethylolpropansäure werden in 150g Methylethylketon vorgelegt und langsam mit 17g HDI bei 80°C versetzt. Sobald der Isocyanatgehalt auf 8,94 NCO Gew.-% gefallen ist, werden 16g Geraniol hinzugegeben und 2 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 25

Anwendungs-Beispiele

5 1. Die in Synthese-Beispiel 1 genannte anfangs geruchlose Substanz wird in eine Geschirrspülrezeptur eingearbeitet und in einer handelsüblichen Spülmaschine (Bosch S 712) getestet. Nach dem Spülende wird ein angenehmer Geraniol-Duft festgestellt, der auch noch nach 30 Minuten wahrnehmbar ist.

10 2. Es wurden Shampoo-Formulierungen gemäß der nachfolgenden Tabelle 1 hergestellt:

Haarsträhnen (2g) wurden mit einer wässrigen Tensidlösung vorgereinigt und anschließend gründlich ausgespült.

15 Anschließend wurden je 1g der Rezepturen der Beispiele A und B pro Gramm Haar auf die Haarsträhnen aufgetragen und ebenfalls gründlich ausgespült. Nach einer Trocknung der Haarsträhnen unter klimatisierten Bedingungen wurde olfaktorisch untersucht und beurteilt.

20

Tabelle 1

Inhaltsstoff	Bsp. A Menge [Gew.-%]	Bsp. B Menge [Gew.-%]
Natrium Laurylsulfat	9,0	9,0
Decyl Glucoside	2,0	2,0
Cocoamidopropyl Betain	1,0	1,0
Geraniol-HDI	-	2,0
Wasser	Ad 100	Ad 100

25 Die mit Geraniol-HDI enthaltenden Formulierung des Beispiels B behandelten Haare ergaben einen langanhaltenden Dufteindruck.

3. Zur Überprüfung einer möglichen Duftverbesserung von Waschmittelformulierungen durch erfindungsgemäße Duftalkoholcarbamate wurden die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Rezepturen 1 und 2 eingesetzt. Die beiden Rezepturen unterscheiden sich nur in der Verwendung des HDI-Geraniols.

5

Tabelle 1

Zusammensetzung	Rp.1; Menge [Gew.-%]	Rp.2; Menge [Gew.-%]
C9-C13-Alkylbenzolsulfonat	15,50	15,50
Talgfettalkohol mit durchschnittlich 5 EO	0,63	0,63
Natriumperboratmonohydrat	20,00	20,00
C12-C18-Natriumfettseife	0,80	0,80
Polyethylenglykol (4000)	5,00	5,00
Natriumcarbonat	5,36	5,36
C12/18-Fettalkohol + 7 EO	6,30	6,30
Geraniol-HDI	-	5,00
Copolymeres Natriumsalz der Acrylsäure und Maleinsäure	2,28	2,28
C12/18-Fettalkylsulfat (92 Gew.-% Aktivsubstanz, 3,70 Gew.-% Natriumsulfat, 2,80 Gew.-% sonstige Salze aus Rohstoffen und unsulfurierte Anteile, 1,50 Gew.-% Wasser)	7,62	7,62
Zeolith A, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz	22,52	22,52
Fettalkohol-C12/14-polyglycosid (78 Gew.-% Aktivsubstanz, 18 Gew.-% Wasserglas Modul 2,4, 5 Gew.-% Wasser)	5,00	5,00
Amorphes Natriumdisilikat	1,60	1,60
Parfümöl	0,45	0,45
Wasser	7,30	2,30

Zur Messung einer möglichen Duftverstärkung wurde folgendes Versuchsdesign eingesetzt:

- 5 Waschgut: Frottierhandtücher, Geschirrtücher, vorgewaschen mit parfümfreier Rezeptur, zusätzlich 3,5 kg Füllwäsche;
Waschmaschine Miele W 918; Waschtemperatur: 60°C
Einsatz von jeweils 75g Rezeptur 1 bzw. 2.

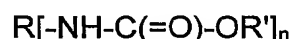
- 10 Ergebnis: Ein Abriechen der feuchten und trockenen Wäsche durch insgesamt 15 Probanden ergab einen intensiveren und angenehmeren Dufteindruck sowohl an feuchter als auch trockener Testwäsche im Falle einer Verwendung der Rezeptur 2.

Patentansprüche

1. Verbindung erhältlich durch Umsetzung einer wenigstens eine freie Isocyanat-
 5 Gruppe enthaltenden organischen Verbindung mit einem Duftalkohol R'OH unter
 üblichen Bedingungen zur Bildung von Carbamat-Gruppen -NHC(=O)-OR'.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die freie Isocy-
 anat-Gruppen enthaltende organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe
 10 bestehend aus Mono-, Di- und Triisocyanaten und Polyurethan-Grundgerüsten.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 der Formel



15 worin n = 1, 2 oder 3 ist und sich R ableitet von aliphatischen, alicyclischen oder a-
 romatischen Mono-, Di- oder Triisocyanaten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen.

4. Verbindung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mono-, Di-
 20 und Triisocyanate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Hexanisocy-
 anat, 1-Heptanisocyanat, 1-Octanisocyanat, 1-Nonanisocyanat, 1-Decanisocyanat,
 1-Undecanisocyanat, 10-Undecen-1-Isocyanat, 1-Dodecanisocyanat, 1-Tridecaniso-
 cyanat, 1-Tetradecanisocyanat, 1-Pentadecanisocyanat, 1-Hexadecanisocyanat, 1-
 Heptadecanisocyanat, 1-Octadecanisocyanat, 9-cis-Octadecen-1-Isocyanat, 9-trans-
 25 Octadecen-1-Isocyanat, 9-cis-Octadecen-1,12-diisocyanat, all-cis-9,12,15-Octa-
 decadien-1-Isocyanat, all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-Isocyanat, 1-Nonadecaniso-
 cyanat, 1-Eicosanisocyanat, 9-cis-Eicosen-1-Isocyanat, 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-
 Isocyanat, 1-Heneicosanisocyanat, 1-Docosanisocyanat, 13-cis-Docosen-1-Isocy-
 anat, 13-trans-Docosen-1-Isocyanat, hydriertem MDI (H₁₂MDI, eine cycloaliphatische
 30 Verbindung), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-tri-
 methylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocya-
 nato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat = IPDI), Butan-1,4-diisocya-

nat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäure-diisocyanat, Tetramethylen-, Hexamethylen-, Undecan-, Dodecamethylen-, 2,2,4-Trimethylhexan-,
5 1,3-Cyclohexan-, 1,4-Cyclohexan-, 4,4-Dicyclohexylmethan- und Lysinester-Diisocyanat, Phenylisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethan-diisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), das technische Isomerengemisch aus 2,4- und
10 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylxylol-Diisocyanat.

5. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan-Grundgerüst 0,1 bis 20 Gew.-% freie Isocyanat-Gruppen enthält.

15 6. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan-Grundgerüst ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 30.000 aufweist.

20 7. Verbindung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die freie Isocyanat-Gruppen enthaltende organische Verbindung eine ionische Gruppe trägt, die ausgewählt ist aus -COO^- und unter Kationbildung protonierten Aminen.

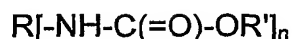
25 8. Verbindung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Duftalkohol R'OH ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Amylalkohol, 2-Hexylalkohol, Hexylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol, Nonylalkohol, Decylalkohol, Undecylalkohol, Laurylalkohol, Myristicalkohol, 3-Methyl-but-2-en-1-ol, 3-Methyl-1-pentanol, cis-3-Hexenol, cis-4-Hexenol, 3,5,5-Trimethylhexanol, 3,4,5,6,6-Pentamethylheptan-2-ol, Citronellol, Geraniol, Oct-1-en-3-ol, 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol, 2-cis-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, 6-Ethyl-3-methyl-5-octen-1-ol, 3,7-Dimethyl-oct-3,6-dienol, 3,7-Dimethyloctanol, 7-Methoxy-3,7-dimethyl-octan-2-ol, cis-6-Nonenol, 5-Ethyl-2-nonanol, 6,8-Dimethyl-2-nonanol, 2,2,8-Trimethyl-7(8)-
30

nonen-3-ol, Nona-2,6-dien-1-ol, 4-Methyl-3-decen-5-ol, 5-Dec-9-en-1-ol, Benzylal-
 kohol, 2-Methyl-undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 2-
 Methyl-3-phenyl-3-propenol, 2-Phenylpropanol, 3-Phenylpropanol, 4-Phenyl-2-bu-
 tanol, 2-Methyl-5-phenylpentanol, 2-Methyl-4-phenylpentanol, 3-Methyl-5-phenyl-
 5 pentanol, 2-(2-Methylphenyl)-ethanol, 4-(1-Methylethyl)benzylmethanol, 4-(4-Hydro-
 xyphenyl)butan-2-on, 2-Phenoxyethanol, 4-(1-Methylethyl)-2-hydroxy-1-methylben-
 zol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 4-Methylphenol, Anisalkohol, p-Toluylalkohol, Zimt-
 alkohol, Vanillin, Ethylvanillin, Eugenol, Isoeugenol, Thymol, Anethol, Decahydro-2-
 naphthalenol, Borneol, Cedrenol, Farnesol, Fenchylalkohol, Menthol, 3,7,11-Tri-
 10 methyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol, α -Ionol, Tetrahydroionol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyc-
 lohexanol, 3-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-(1, 1-Dimethylethyl)-cyclohexanol,
 4-Isopropyl cyclohexanol, 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.3.1]hept-2-en-2-ethanol, 6,6-Di-
 methyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-methanol, p-Menth-8-en-3-ol, 3,3,5-Trimethylcyclo-
 hexanol, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexenylmethanol, 4-(1-Methylethyl)-cyclo-hexyl-
 15 methanol, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol,
 2,2,6-Trimethyl- α -propylcyclohexanpropanol, 5-(2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyl)-3-
 methylpentan-2-ol, 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-enyl)pent-4-en-2-ol, 2-
 Ethyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopentyl-3-enyl)but-2-en-1-ol, 4-(5,5,6-Trimethylbi-
 cyclo[2.2.1]hept-2-yl)cyclohexanol, 2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetra-
 20 hydropyran, 2-Cyclohexylpropanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-4-methylcyclohexanol, 1-
 (2-tert-Butyl-cyclohexyloxy)-2-butanol, 1-(4-Isopropyl-cyclohexyl)-ethanol.

9. , Verfahren zur Herstellung der Verbindung gemäß irgendeinem der Ansprüche
 1 bis 8 durch Umsetzung von einer wenigstens eine freie Isocyanat-Gruppe enthal-
 25 tenden organischen Verbindung mit einem Duftalkohol R'OH unter üblichen Bedin-
 gungen zur Bildung eines Urethans in Substanz oder Lösung.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die freie Isocya-
 nat-Gruppen enthaltende organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe
 30 bestehend aus Mono-, Di- und Triisocyanaten und Polyurethan-Grundgerüsten.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10 zur Herstellung einer Verbindung der Formel



5

worin $n = 1, 2$ oder 3 ist und sich R ableitet von aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Mono-, Di- oder Triisocyanaten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mono-, Di- und Triisocyanate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Hexanisocyanat, 1-Heptanisocyanat, 1-Octanisocyanat, 1-Nonanisocyanat, 1-Decanisocyanat, 1-Undecanisocyanat, 10-Undecen-1-isocyanat, 1-Dodecanisocyanat, 1-Tridecanisocyanat, 1-Tetradecanisocyanat, 1-Pentadecanisocyanat, 1-Hexadecanisocyanat, 1-Heptadecanisocyanat, 1-Octadecanisocyanat, 9-cis-Octadecen-1-isocyanat, 9-trans-Octadecen-1-isocyanat, 9-cis-Octadecen-1,12-diisocyanat, all-cis-9,12,15-Octadecadien-1-isocyanat, all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-isocyanat, 1-Nonadecanisocyanat, 1-Eicosanisocyanat, 9-cis-Eicosen-1-isocyanat, 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-isocyanat, 1-Heneicosanisocyanat, 1-Docosanisocyanat, 13-cis-Docosen-1-isocyanat, 13-trans-Docosen-1-isocyanat, hydriertem MDI (H_{12}MDI , eine cycloaliphatische Verbindung), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat = IPDI), Butan-1,4-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäure-diisocyanat, Tetramethylen-, Hexamethylen-, Undecan-, Dodecamethylen-, 2,2,4-Trimethylhexan-, 1,3-Cyclohexan-, 1,4-Cyclohexan-, 4,4-Dicyclohexylmethan- und Lysinester-Diisocyanat, Phenylisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethan-diisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isome-

ren des Toluylendiisocyanats (TDI), das technische Isomerengemisch aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylxyloldiisocyanat.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan-Grundgerüst 0,1 bis 30 Gew.-% freie Isocyanat-Gruppen enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan-Grundgerüst ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 30.000 aufweist.
15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die freie Isocyanat-Gruppen enthaltende organische Verbindung eine ionische Gruppe trägt, die ausgewählt ist aus -COO^- und unter Kationbildung protonierten Aminen.
16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Duftalkohol R'OH ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Amylalkohol, 2-Hexylalkohol, Hexylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol, Nonylalkohol, Decylalkohol, Undecylalkohol, Laurylalkohol, Myristicalkohol, 3-Methyl-but-2-en-1-ol, 3-Methyl-1-pentanol, cis-3-Hexenol, cis-4-Hexenol, 3,5,5-Trimethylhexanol, 3,4,5,6,6-Pentamethylheptan-2-ol, Citronellol, Geraniol, Oct-1-en-3-ol, 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol, 2-cis-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, 6-Ethyl-3-methyl-5-octen-1-ol, 3,7-Dimethyl-oct-3,6-dienol, 3,7-Dimethyloctanol, 7-Methoxy-3,7-dimethyl-octan-2-ol, cis-6-Nonenol, 5-Ethyl-2-nonanol, 6,8-Dimethyl-2-nonanol, 2,2,8-Trimethyl-7(8)-nonen-3-ol, Nona-2,6-dien-1-ol, 4-Methyl-3-decen-5-ol, 5-Dec-9-en-1-ol, Benzylalkohol, 2-Methyl-undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 2-Methyl-3-phenyl-3-propenol, 2-Phenylpropanol, 3-Phenylpropanol, 4-Phenyl-2-butanol, 2-Methyl-5-phenylpentanol, 2-Methyl-4-phenylpentanol, 3-Methyl-5-phenylpentanol, 2-(2-Methylphenyl)-ethanol, 4-(1-Methylethyl)benzylmethanol, 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on, 2-Phenoxyethanol, 4-(1-Methylethyl)-2-hydroxy-1-methylbenzol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 4-Methylphenol, Anisalkohol, p-Toluylalkohol, Zimtalkohol, Vanillin, Ethylvanillin, Eugenol, Isoeugenol, Thymol, Anethol, Decahydro-2-naphthalenol, Borneol, Cedrenol, Farnesol, Fenchylalkohol, Menthol, 3,7,11-

Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol, α -Ionol, Tetrahydroionol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 3-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-(1, 1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-Isopropyl cyclohexanol, 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.3.1]hept-2-en-2-ethanol, 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-methanolp-Menth-8-en-3-ol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexenylmethanol, 4-(1-Methylethyl)cyclohexylmethanol, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 2,2,6-Trimethyl- α -propyl cyclohexanpropanol, 5-(2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyl)-3-methylpentan-2-ol, 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-enyl)pent-4-en-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopentyl-3-enyl)but-2-en-1-ol, 4-(5,5,6-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)cyclohexanol, 2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran, 2-Cyclohexylpropanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-4-methylcyclohexanol, 1-(2-tert-Butyl-cyclohexyloxy)-2-butanol, 1-(4-Isopropyl-cyclohexyl)-ethanol.

17. Verwendung der Verbindung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert als geruchsbildender Zusatz zu Zusammensetzungen, die ausgewählt sind aus Lacken, Kunststoffen, Klebstoffen, Kosmetika, Reinigungsmitteln, Waschmitteln, Handspülmitteln, Geschirrspülmitteln für Spülautomaten und Weichspülern.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, beträgt.

19. Zusammensetzung umfassend die Verbindung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.

20. Kosmetische Zusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer der Verbindungen wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.

21. Kosmetische Zusammensetzung nach Ansprüchen 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt ist aus Cremes, Shampoos, Seifen, Salben, Puder, Aerosole, Deodorantien.
- 5 22. Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer der Verbindungen wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
- 10 23. Waschmittelzusammensetzung gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer der Verbindungen wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
- 15 24. Handspülmittelzusammensetzung gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer der Verbindungen wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
- 20 25. Geschirrspülmittelzusammensetzung für Spülautomaten nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer der Verbindungen wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
- 25 26. Weichspülerzusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer der Verbindungen wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
- 30 27. Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 19 umfassend die Verbindung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.

28. Kunststoffzusammensetzung nach Anspruch 19 umfassend die Verbindung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.

29. Lackzusammensetzung nach Anspruch 19 umfassend die Verbindung wie in
5 irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.



Notice

This automatic translation cannot guarantee full intelligibility, completeness and accuracy. [Terms of use](#), [Legal notice](#).

Description WO0194438

Urethanes based on organoleptically active fragrance alcohols. The invention relates to urethane compounds which release fragrance organoleptically active alcohols, a process for preparing such urethane compounds and the use thereof in cosmetic compositions, cleaners, etc., Detergent, Fabric softener, dishwashing liquid and hand-Geschirrspülmittelzusammensetzungen for dishwashers.

A general method for the release of organoleptically active substances, such as from detergents, this is the right Application formulation add. Disadvantage of this method is the immediate release of perfume from the formulation, resulting in a temporary fragrance effect and reduces thus the shelf life of the formulation considerably. Attempts to encapsulate these substances into cyclodextrins or the bullet proved to be very successful or to be uneconomical because of high commodity prices. Proved more advantageous to the immobilization by chemical derivatization. This is the doctrine that the slow cleavage of WO95/04809 perfume alcohol esters using lipases, which creates a long lasting fragrance. In WO97/30687 and EP 0816322 is the link to sulfonates, sulfates and phosphates, with similar effects. More Possible opportunities for targeted slow release of fragrance alcohols are betaines, as shown in EP 0799555, tertiary α -carbon esters in WO98/07810, α -ketoesters in WO98/07810 or linear or cyclic acetals.

The present invention is to provide novel classes of compounds for the controlled release of fragrance alcohols over a longer period of time by DRC. The problem is solved according to the invention by chemical attachment of a perfume alcohol component at an isocyanate to form a urethane.

In particular, the invention relates to a compound obtained by reacting a containing at least one free isocyanate group of organic compound with an odor of alcohol ROH under normal conditions for the formation of carbamate groups NH-CO-O-CH_2 .

The free isocyanate group-containing organic compound is selected from the group consisting of mono-, di- and triisocyanates and polyurethane scaffolds.

In one embodiment, the invention relates to a compound of formula $\text{R}[\text{NH-CO-O-CH}_2]_n$ where $n = 1, 2$ or 3 and R are derived from aliphatic, alicyclic or aromatic mono-, di- or triisocyanates with 1 to 30 carbon atoms.

The aliphatic and alicyclic isocyanates preferably contain 1 to 18 and particularly preferably 6 to 12 carbon atoms. The aromatic isocyanates preferably contain at least 6, more preferably at least 8 and preferably at most 18 carbon atoms.

For $n = 1$ is derived from R particularly preferably from the group monoisocyanates Hexamethylenediisocyanat 1, 1-Hexamethylenediisocyanat, 1-Octamethylenediisocyanat, 1-Nonamethylenediisocyanat, 1-Decamethylenediisocyanat, 1-Undecamethylenediisocyanat, 1-Dodecamethylenediisocyanat, 1-Tridecamethylenediisocyanat, 1-Tetradecamethylenediisocyanat, 1-Pentadecamethylenediisocyanat, 1-Hexadecamethylenediisocyanat, 1-Heptadecamethylenediisocyanat, 1-Octadecamethylenediisocyanat, 9-cis-octadecene-1-isocyanate, 9-trans-octadecene-1-isocyanate, 9-cis-octadecene-1,12-disocyanate, all-cis-9,12,15-octadecadien-1-isocyanate, all-cis-9,12,15-octadecadien-1-isocyanate, 1-Nonadecamethylenediisocyanat, 1-Nonadecamethylenediisocyanat, 9-cis-eicosene-1-isocyanate, 5,8,11,14-egg-cosatetraen-1-isocyanate, 1-Heneicosamethylenediisocyanat, 1-Octacosamethylenediisocyanat, 10-cis-Tricosen-1,13-trans-docosene isocyanate-1-isocyanate.

For $n = 2$ is derived from R particularly preferably from the group of diisocyanates toluene diisocyanate, Diamidine diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, m-phenylene diisocyanate, m-Cyclohexyldimethylenediisocyanat, 3,3'-Dimethoxydiphenylmethan-4,4'-diisocyanate, 1-nitrobenzene-2,4-diisocyanat, 1-alkoxybenzenes-2,4-diisocyanate, ethylene diisocyanate, propylene diisocyanate, cyclohexylene-1,2-diisocyanate, 3,3'-Dichloro-4,4'-biphenylene, Diphenyldiisocyanat, 2-Chlorotrimethylenediisocyanat, butylene-1,2-diisocyanate, Ethyldiisocyanat, diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, cyclohexane and isophorone.

For $n = 3$ is derived from R particularly preferably from the group of triisocyanates Triphenylmethane Diphenylmethanetriisocyanat, Eutane-1,2,2-triisocyanate, Trimethylolpropanololylendiisocyanat trimer, 2,4,4'-Diphenylethertriisocyanat, poly-methylenepolyphenylisocyanat.

The invention can be used according to the polyurethane backbone R forming polyurethanes have a content of free isocyanate groups of 0.1 to 20 wt%, preferably 0.1 to 15 wt%, particularly preferably from 0.1 to 10 - in%, based on the polyurethane backbone. The determination of the content of free isocyanate groups in polyurethanes is known in the art. For example, see to Gerhard W. Becker (Eds.), Kunststoff-Handbuch, Volume 7, "Polyurethane" (ed. of Günter Oertel) 3rd Edition, Munich 1992, are referenced.

The polyurethanes have also preferably have an average molecular weight of 500 to 30,000, preferably 500 to 20,000, preferably 500 to 10,000.

The polyurethane backbone can of the prior art methods (see Gerhard W. Becker [ed], Kunststoff-Handbuch, Volume 7, "Polyurethane" [ed. of Günter Oertel], 3rd Edition, Munich 1992, or Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1992, Volume 21, "Polyurethanes") by order enforcement are made of polyisocyanates with polyols. Among the polyisocyanates can be made to the above-mentioned di- and tri-isocyanates.

The polyurethane backbone can also carry more ionic functional groups, such as (COO-) or cation-forming protonated amines. These ionic groups can be prepared by reaction of isocyanates with polyols bearing appropriate functional groups.

Preferably, the polyurethane scaffolds prepared by reaction of polyisocyanates with polyols, which are selected from the group consisting of ethylene glycol, propylene glycol, and neopentyl glycol, pentaerythritol-1,5,3-methyl-pentaerythritol-1,5, bisphenol A, 1,2- or 1,4-cyclohexanediol, caprolactonediol (reaction

product of caprolactone and ethylene glycol), hydroxyalkylated bisphenols, trimethylolpropane, trimethylol ethane, pentaerythritol, hexanediol-1, 6, heptane-7, octanediol-1, 8, butanediol-1, 4, 2-methyloctanediol-1, 8, nonanediol-1, 9, decanediol-1, 10, cyclohexanedimethylol, di-, tri- and tetra ethylene glycol, di-, tri- and Tetra propylene glycol, polyethylene and polypropylene glycols with an average molecular weight of 150 to 15,000, trimethylol ethane, trimethylol propane and pentaerythritol. The said polyols can also be used individually or in any mixture thereof with one another. To the formation of ionic groups in the polyurethane backbone to the reaction in a suitable amount dihydroxycarboxylic containing up to 24 carbon atoms, or diethanolamine, triethanolamine ethanolamine or dimethylethanolamine are added. Preferred Dihydroxy-car acids are 2,2-di (hydroxymethyl) acetic acid, 2,2,2-tri (hydroxymethyl) acetic acid, 2,2-di (hydroxymethyl) propionic acid, 2,2-di (hydroxymethyl) butanoic acid, 2,2-di (hydroxymethyl) pentanoic acid.

The rest R' is left away from alcohol R'OH a fragrance that is selected from the group consisting of amyl alcohol, 2-hexyl alcohol, hexyl alcohol, heptyl alcohol, Octyl, nonyl, decyl, undecyl, lauryl, Myristical alcohol, 3-methyl-1-pentanol, cis-3-hexenol, cis-4-hexenol, 3,5,5-trimethylhexanol, 3,4,5,6,6-pentamethylheptane-2-ol, citronellol, geraniol, Oct, 1-en-3-ol, 2,5,7-trimethyl octan-3-ol, 2-cis-3,7-dimethyl-2,6-octadiene-1-ol, 8-ethyl-3,7-dimethyl-oct-3,6-dienol, 3,7-Dimethyloctanol, 7-Methoxy-3,7-dimethyl-octane-2-ol, cis-8-nonanol, 5-ethyl-2-nonanol, 6,6-dimethyl-2-nonanol, 2,2,8-trimethyl-7-(8)-nonene-3-ol, Nona-2,6-dien-1-ol, 4-methyl-3-decane-5-ol, 5-Dec-2-phenylethanol, 2-methyl-3-phenyl-3-propenol, 2-phenylpropanol, 3-phenylpropanol, 4-phenyl-2-butanol, 2-methyl-5-phenylpentanol, 2-methyl-4-phenylpentanol, 3-Methyl-5-phenylpentanol, 2-(2-methylphenyl)-ethanol, 4-(1-methylethyl) benzyl-methanol, 4-(4-hydroxyphenyl) butane-2-one, 2-phenoxyethanol, 4-(1-methylethyl)-2-p-Tolylalcohol, cinnamic alcohol, vanillin, ethyl vanillin, eugenol, isoeugenol, thymol, Anethole, decahydro-2-naphthalenol, borneol, Cedrenol, farnesol, fenchyl alcohol, Menthol, 3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol, a-lonol, Tetrahydronol, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyclohexanol, 3-(1,1-dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-(1,1-dimethyl-5,6-dimethyl-bicyclo [3,3,1] hept-2-en-2-ethanol, 6,6-dimethyl-bicyclo [5,1,1] hept-2-en-methanol-p-Menth-5-en-3-ol, trimethylcyclohexanol 2,3,5, 2,4,6-trimethyl-3-cyclohexenylmethanol, 4-(1-methylethyl) cyclohexylmethanol, 4-(1,1-dimethylethyl) cyclohexanol, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyclohexanol, 2,2,6-trimethyl-5-propyl cyclohexanpropanol, 5-(2,2,3-trimethyl-3,2,3-trimethylcyclopent-3-enyl) pent-4-ene-2-ol, 2-ethyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopentyl-3-enyl) but-2-en-1-ol, 4-(5,5,6-trimethylbicyclo [2,2,1] hept-2-yl) cyclohexanol, 2-(2-methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl tetrahydropyran, 2-Cyclohexylpropanol, 2-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl- cyclohexanol, 1-(2-tert-butyl-cyclohexyloxy)-2-butanol, 1-(4-isopropyl-cyclohexyl)-ethanol.

The invention also relates to a process for producing the above-mentioned Diisocyanolurethane through implementation of a least one free isocyanate Group containing organic compound with an odor of alcohol R'OH under the usual conditions for the formation of a urethane in substance or solution.

Such reactions, the attitude and the determination of NCO contents The expert from the state of the art (see Gerhard W. Becker [ed], Kunststoff-Handbuch, Volume 7, "Polyurethane" [ed by Gunter Oertel], 3

Edition, Munich 1993, pages or 11-21, 76-100 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1992, Volume 21, "Polyurethanes")

To be employed according to the invention, isocyanates or polyurethane basic unit prepare referred to above.

Another object of the invention is the use of novel compounds in paints, adhesives, plastics, such as lime, as well as in cosmetic compositions such as deodorants, shampoos, creams, lotions, soaps, salves, powders and aerosols, hand and Maschinenpulverzusammensetzungen as well as fabric softener compositions, detergents and cleaning agents, detergents and fabric softeners as well as in The novel compounds are said compositions in effective amounts, preferably 0.1 to 10, - added% relative to the total amount of the composition. With the novel compounds for use Fragrance release periods achieved up to four weeks. The following examples illustrate the invention.

Examples are presented in geraniol 1 154g 70g and 84g of methyl ethyl ketone HDI (hexamethylene within 10 minutes at 100 C added dropwise. The reaction is terminated after the NCO-content drops below a value of 0.1%. The Solution (mixing) be removed and the residue recrystallized from methyl ethyl ketone.

2.154g citronellol are presented in 70g and 84g of methyl ethyl ketone at HDI in 10 minutes 100 C added dropwise. The reaction is terminated after the NCO content is below a value of 0.1 -% drops. The solvent is removed and who recrystallizing the residue from methyl ethyl ketone.

3.156g menthol are presented in 70g and 84g of methyl ethyl ketone at HDI in 10 minutes 100 C added dropwise. The reaction is terminated after the NCO content % decrease - at a value of 0.1. The solvent is removed and who recrystallizing the residue from ethanol.

4.154g geraniol in 100g of methyl ethyl ketone presented and 211g-Laurylisocyanat within 20 minutes at 90 C added dropwise. The reaction is terminated after the NCO content % decrease - at a value of 0.1. The solution Solvents be removed and the residue recrystallized from ethanol.

5.1154g geraniol are presented in 150g and 295g methyl Stearylisocyanat within 20 minutes at 90 C added dropwise. The reaction is terminated after the NCO content % decrease - at a value of 0.1. The solution Solvents be removed and the residue recrystallized from ethanol.

6.154g geraniol are presented in 100g and 295g methyl Oleylisocyanat inside of 20 minutes at added dropwise. The termination of the reaction he follows after the NCO content below a value of 0.1 -% drops. The solution Solvents be removed and the residue recrystallized from ethanol.

7.600g PEG 12000 are presented in 600g of methyl ethyl ketone and slowly 17g HDI at 50 C added. Once the isocyanate NCO by weight to 0.35 - dropped%, 16g are geraniol and stirred 2 hours at the same temperature. Subsequently, the solvent is removed and the residue from ethanol unkristallisiert

8.300g PEG 6000 are presented in 600g of methyl ethyl ketone and slow with 17g HDI at 80 C added. Once the isocyanate NCO by weight to 0.66 - dropped%, 16g are geraniol added and stirred for 2 hours at the same temperature. Subsequently, the solvent is removed and the residue Ethanol recrystallization

9.200g PEG 4000 are presented in 600g methyl ethyl ketone and slow with 17g HDI at 80 C added. Once the isocyanate to 0.97 NCO Wt-% dropped is to be 16g geraniol and stirred for 2 hours at the same temperature. Subsequently, the solvent is removed and the residue Ethanol recrystallization

10.5,25 g of diethanolamine are presented in 50g of methyl ethyl ketone and slowly 17g HDI at added. Once the isocyanate NCO by weight to 9.52 -% GE's fall, 16g are geraniol and stirred 2 hours at the same temperature Temps. Subsequently, the solvent is removed and the residue recrystallized from ethanol.

11.75 g of triethanolamine are presented in 150 g of methyl ethyl ketone and slow in 25g HDI at 50 C added. Once the isocyanate NCO by weight to 8.64 GE's drop%, 24g are geraniol and stirred 2 hours at the same temperature. Subsequently, the solvent is removed and the residue recrystallized from ethanol.

12.7g dimethylolpropanoic be presented in 150 g methyl ethyl ketone and long sam 17g with HDI at 50 C added. Once the isocyanate to 8.94 NCO. Wt% has fallen, are added and stirred for 2 hours 16 g geraniol in same same temperature. Subsequently, the solvent is removed and the residue recrystallized from ethanol.

Anwendung examples 1st in the synthesis of sample 1 initially odorless substance is called a Geschirrspülmittel and incorporated into a commercial washer (Bosch S 712) tested. After Flushing is a pleasant-scented Geraniol found, they may even be perceived after 30 minutes.

2nd There is shampoo formulations according to the following Table 1 produced. Hair (2 g) were pre-cleaned with an aqueous surfactant solution and rinsed thoroughly to closing.

Subsequently, each 1g The formulations of Examples A and B per gram Applied to the hair strands and also thoroughly rinsed. After drying the hair under climate conditions factor analyzed and assessed.

Table 1
EM19.1

Ingredient Ex A Amount [Weight -%] Ex B Amount [WtO / o]

Sodium Lauryl sulfate 9, 0.9, 0

Decylglucoside 2, 0.2, 0

Cocamidopropyl Betaine 1, 0.1, 0

Geraniol-HDI 2, 0

Water Ad 100 Ad 100

With the Geraniol-HDI containing formulation of Example B-treated hair showed a long lasting fragrance impression. 3rd To check a possible of Waschmittelformulierung gene by inventive Duffalkoholcarbamate were in the following Table 1 are subsequent formulations 1 and 2 are used. He captured the two differ only in the use of the HDI-geraniol

Table 1
EM110.1

Composition Rp 1 ; Amount [Weight -%] Rp 2 ; Amount [Wt-%]

CS-C13-Alkybenzolsulfonat 15, 50 15.50

Tallow with by-o, 63 0.63

average 5 EO

Sodium perborate 20.00 20.00

C12-C18 sodium soap grease 0, 50 0, 50

Polyethylene glycol (4000) 5, 00 5, 00

Sodium 5.28 5.38

C12/18-Fettsäure + 7 EO 6, 30 6, 30

Geraniol-HDI 5, 00

Copolymer Sodium salt 2, 28 2, 28

the Acrylic acid and Maleic

acid

C12/18-Fettsäureisulfat (92 7.62 7.62

Wt -% Active substance 3.70

Wt -% Sodium sulphate, 2.80

Wt-% Other Salts from

Commodities and unsulfonated

Shares 1.50 Wt% What

ser)

Zeolite A, relative on what-22, 52 22.52

anhydrous Active substance

Fettsäure-C12/14-polygly-5, 00 5.00

glycoside (78 Wt -% Active sub

stance, 18 Wt -% Water

glass Module 2,4,5 Wt-%

Water)

Amorphous Sodium 1.80 1.80

Perfume oil 0, 45 0, 45

Water 7, 30 7, 30

To measure a possible scent gain following experimental design was used: laundry: Terry towels, Tea towels, prewashed with Formulation, additional 3.5 kg Füllwäsche; washing machine Miele W 918; washing temperature: 60 C Use of 75g each formulation 1 or 2.

Result: A sniffing the wet and dry laundry by a total of 15 subjects showed a more intense and more pleasant scent impression on both wet and dry laundry in the test case of using the second formulation



Notice

This automatic translation cannot guarantee full intelligibility, completeness and accuracy. [Terms of use](#), [Legal notice](#).

Claims WO0194438

CLAIMS 1 Obtained by reacting a compound containing at least one free isocyanate group with an organic compound $R'OH$ under normal conditions for the formation of carbamate groups $-NH-C(=O)-OR'$.

2ndCompound according to claim 1, wherein the free isocyanate groups containing organic compound is selected from the group consisting of mono-, di- and triisocyanates and polyurethane scaffolds.

3rd Compound according to claim 1 or 2 of the formula $R[-NH-C(=O)-OR']_n$ where $n = 1, 2$ or 3 and R are derived from aliphatic, alicyclic or aromatic mono-, di- or triisocyanates with 1 to 30 carbon atoms.

4thCompound according to claim 3, wherein the mono-, di- and tri-isocyanates are selected from the group consisting of 1-Hexanisisocyanat, 1-Heptanisisocyanat, 1-Octanisisocyanat, 1-Nonanisisocyanat, 1-Decanisisocyanat, 1-Undecanisisocyanat, 10-undecene-1-isocyanate, 1-Dodecanisisocyanat, 1-Tridecanisisocyanat, 1-Hexadecanisisocyanat, Heptadecanisisocyanat 1, 1-Octadecanisisocyanat, 9-cis-octadecene-1-isocyanate, 9-trans-Octadecene-1-isocyanate, 9-cis-octadecene-1,12-disocyanate, alk-cis-9,12,15-octa decadiene-1-isocyanate, alk-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-isocyanate, 1-Nonadecanisisocyanat, 1-Eicosanisisocyanat, 9-cis-1-eicosene isocyanate, 5,8,11,14-Eicosatetraen-1,1-Henicosanisisocyanat, 1-Docosanisisocyanat, 13-cis-1-isocyanate-docosene anal, 13-trans-docosene-1-isocyanate, hydrogenated MDI (H 12 MDI, a cycloaliphatic compound), 1-methyl-2,4-cyclohexane diisocyanate, 1,6-diisocyanate-2,2,4-trimethyl, 1,6-diisocyanate-2,4,4-trimethyl, nato-1,5,5-trimethylcyclohexane (isophorone diisocyanate = IPDI), butane-1,4-diisocyanate nat, hexamethylene diisocyanate (HDI), dicyclohexyl, Cyclohexan-1,4-diisocyanate, ethylene diisocyanate, 1,4-1,12-diisocyanatododecane and dimer fatty acid diisocyanate, tetramethylene, hexamethylene, undecane, dodecamethylene, 2,2,4-trimethyl-, 1,3-cyclohexane, 1,4-cyclohexane-, 4,4-dicyclohexyl-and lysine ester diisocyanate, phenyl isocyanate, 1,5-naphthylene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-diisocyanate Diphenyldimethylmethan-, di- and Tetraalkyldiphenylmethandisocyanat, 4,4'-Dibenzyl, 1,3-phenylene, 1,4-phenylene diisocyanate, the isomers of Toluene diisocyanate (TDI), the technical isomer mixture of 2,4- and 2,6-toluene diisocyanate, 1,4-tetramethyl xylene diisocyanate.

5thCompound according to claim 2, wherein the Polyure- Rethans skeleton 0.1 to 20 wt.-% of free isocyanate groups.

6th Compound according to claim 2, wherein the Polyure- Rethans backbone has an average molecular weight of 500 to 20,000 has.

7thConnection to any of claims 1 to 6, wherein the free isocyanate groups, is the organic compound containing an ionic group which is selected from-OC(=O)- and cation formation protonated amines.

8th Connection to any of claims 1 to 7, wherein the fragrance $R'OH$ alcohol is selected from the group consisting of A 3-methyl-1-pentanol, cis-3-hexenol, cis-4-hexenol, 3,5,5-trimethylhexanol, 3,4,5,6,6-pentamethylheptane-2-ol, citronellol, geraniol, Oct-1-en-2-ol, 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol, 2-cis-3,7-dimethyl-2,8-octadiene-1-ol, ol, 3,7-dimethyl-oct-3,8-dienol, 3,7-Dimethyloctanol, 7-methoxy-3,7-dimethyl-octane-2-ol, cis-6-nonanol, 5-ethyl-2-nonanol, 6,8-dimethyl-2-nonanol, 2,2,8-trimethyl-7 (8)-nonene-3-ol, Nona-2,6-dien-1-ol, 4-methyl-3-decene-6-ol, 5-Dec-9-en-1-ol, benzyl alcohol, 2-methyl-undecanol, 10-undecene-1-ol, 1-phenylethanol, 2-phenylethanol, 2-Tanol, 2-methyl-5-phenylpentanol, 2-methyl-4-phenylpentanol, 3-methyl-5-phenylpentanol, 2-(2-methylphenyl)-ethanol, 4-(1-methylethyl)benzylmethanol, 4-(4-hydroxyphenyl)butan-2-one, 2-phenoxyethanol, benzene, 2-methoxy-4-methylphenol, 4-methyl phenol, anisyl, p-Tolylalcohol, cinnamic alcohol, vanillin, ethyl vanillin, eugenol, isoeugenol, thymol, anethole, decahydro-2naphthalenol, borneol, Cedrenol, Farnesol, Fenchyl alcohol, menthol, 2,7,11-Tri methyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol, a-ionol, Tetrahydroionol, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyclo-4-isopropyl-cyclohexanol, 6,6-dimethyl-bicyclo [3.3.1] hept-2-en-2-ethanol, 6,6-dimethyl-bicyclo [3.1.1] hept-2-ene-methanol, p-Menth-8-en-3-ol, 3,3,5-trimethylcyclohexanol, 2,4,6-trimethyl-3-cyclohexenylmethanol, 4-(1-methylethyl)-cyclohexylmethanol, 4-(1,1-dimethylethyl) cyclohexanol, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyclohexanol, 2,2,6-trimethyl-2-propylcyclohexanpropanol, 5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopentenyl)-3-methylpentan-2-ol, 3-methyl-5-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-enyl) pent-4-ene-2-ol, 2,2,3-trimethylcyclopentyl-3-enyl) but-2-en-1-ol, 4-(5,6,8-trimethyl-hept-2-yl [2.2.1]) cyclohexanol, 2-(2-methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetra-pyran, 2-Cyclohexylpropanol, 2-(1,1-dimethylethyl)-4-methylcyclohexanol, 1-(2-tert-butyl-cyclohexyloxy)-2-butanol, 1-(4-isopropyl-cyclohexyl)-ethanol.

9th, Process for preparing the compound according to any one of claims 1 to 8 by the reaction of a least one free isocyanate group contained tendencies organic compound with an odor of alcohol $R'OH$ under the usual conditions for the formation of a urethane in substance or solution.

10th The method of claim 3, wherein the free isocyanate nat-containing organic compound ausgewählt is from the group consisting of mono-, di- and triisocyanates and polyurethane scaffolds.

11th The method of claim 3 or 10 for producing a compound of formula $R[-NH-C(=O)-OR']_n$ where $n = 1, 2$ or 3 and R are derived from aliphatic, alicyclic or aromatic mono-, di- or triisocyanates with 1 to 30 carbon atoms.

12th The method of claim 11, wherein the mono-, di- and tri-isocyanates are selected from the group consisting of 1-Hexanisisocyanat, 1-Heptanisisocyanat, 1-Octanisisocyanat, 1-Nonanisisocyanat, 1-Decanisisocyanat, 1-Undecanisisocyanat, 10-undecene-1-isocyanate, 1-Dodecanisisocyanat, 1-Tridecanisisocyanat, 1-Tetradecanisisocyanat, 1-Pentadecanisisocyanat, 1-Hexadecanisisocyanat, Heptadecanisisocyanat 1, 1-Octadecanisisocyanat, 9-trans-octadecene-1-isocyanate, 9-cis-octadecene-1,12-disocyanate, alk-cis-9,12,15-octa decadiene-1-isocyanate, alk-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-

isocyanate, 1-Nonadecanediisocyanate, 1-Eicosanediisocyanate, 9-cis-eicosene-1-isocyanate, 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-isocyanate, 1-Heneicosanediisocyanate, 1-Docosanediisocyanate, anal, 12-trans-docosene-1-isocyanate, hydrogenated MDI a cycloaliphatic compound), 1-methyl-2,4-cyclohexane diisocyanate, 1,6-diisocyanate-2,2,4-trimethyl, 1,6-diisocyanate-2,4,4-trimethyl, 1-isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexane (isophorone diisocyanate = IPDI), butane-1,4-diisocyanate, hexamethylene diisocyanate (HDI), dicyclohexyl, cyclohexan-1,4-diisocyanate, ethylene diisocyanate, 1,4-1,12-diisocyanatododecane and dimer fatty acid diisocyanate, tetramethylene, hexamethylene, undecane, dodecamethylene, 2,2,4-trimethyl-, 1,3-cyclohexane, 1,4-cyclohexane-, 4,4'-dicyclohexyl- and lysine ester diisocyanate, phenyl isocyanate, 1,5-naphthylene, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, xylene (XD), 4,4'-diisocyanate diphenyldimethylmethane-, di- and Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanate, 4,4'-dibenzyl, 1,3-phenylene, 1,4-phenylene diisocyanate, the isomers of Ben Toluene diisocyanate (TDI), the technical isomer mixture of 2,4- and 2,6-toluene diisocyanate, 1,4-tetramethyl

13th The method of claim 10, wherein the Polyure- 0.1 to 30 wt.-% of free isocyanate groups

14th The method of claim 10, wherein the Polyure- Rethane skeleton an average molecular weight of 500 to 30,000 has.

15th Method according to any of claims 9 to 14, wherein the free isocyanate groups, is the organic compound containing an ionic group which is selected from-COO- and protonated amines.

16th Method according to any of claims 9 to 15, characterized in that the Fragrance alcohol R'OH is selected from the group consisting of A 3-methyl-1-pentanol, cis-3-hexanol, cis-4-hexanol, 3,5,5-trimethylhexanol, 3,4,5,6,8-pentamethylheptane-2-ol, Citronellol, geraniol, Oct-1-en-3-ol, 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol, 2-cis-3,7-dimethyl-2,6-octadiene-1-ol, 6-ethyl-2-methyl-8-octen-1-ol, 3,7-dimethyl-oct-3,6-dienol, 3,7-Dimethyloctanol, 7-methoxy-3,7-dimethyloctane-2-ol, cis-6-nonanol, 5-ethyl-2-nonanol, 6,8-dimethyl-2-nonanol, 2,2,8-trimethyl-7 (ii)-nonene-3-ol, Nona-2,6-dien-1-ol, alcohol, 2-methyl-undecanol, 10-undecene-1-ol, 1-phenylethanol, 2-phenylethanol, 2-methyl-3-phenyl-3-propanol, 2-phenylpropanol, 3-phenylpropanol, 4-phenyl-2-butanol, 2-methyl-5-phenylpentanol, 2-methyl-4-phenylpentanol, 2-methyl-5-phenylpentanol, 2-(2-methylphenyl)-ethanol, 4-(1-methylethyl)benzylmethanol, 4-(4-hydroxyphenyl)butan-2-one, 2-phenoxyethanol, benzene, 2-methoxy-4-methylphenol, 4-methyl phenol, anisyl, p-Tolylalkohol, cinnamon alcohol, vanillin, ethyl vanillin, eugenol, isoeugenol, thymol, anethole, Decahydro-2 naphthalenol, borneol, Cedrenol, farnesol, fenchyl alcohol, menthol, 3,7,11 Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol, α -lonol, Tetrahydrocannabinol, 2-(1,1-dimethylethyl)-cyclohexanol, cyclohexanol, 4-isopropyl-cyclohexanol, 6,6-dimethyl-bicyclo [3.3.1] hept-2-en-2-ethanol, 6,6-dimethyl-bicyclo [3.3.1] hept-2-en-methanolp-Menth-8-en-3-ol, 3,3,5-trimethylcyclohexanol, 2,4,6-trimethyl-5-cyclohexenylmethanol, 4-(1-methylethyl) cyclohexanol, 2,2,6-trimethyl- α -propylcyclohexanopropanol, 5-(2,2,3-trimethylcyclopentyl)-3-methylpentan-2-ol, 3-methyl-5-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-enyl)pent-4-ene-2-ol, 2-ethyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopentyl-3-enyl)but-2-en-1-ol, 4-(5,5,6-trimethyl-bicyclo [2.2.1] hept-2-yl) cyclohexanol, 2-(2-methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran, cyclohexanol, 1-(2-tert-butyl-cyclohexyloxy)-2-butanol, 1-(4-isopropyl-cyclohexyl)-ethanol.

17th Using the compound as in any one of claims 1 to 8 defined as odor-forming additive to compositions that are selected from paints, plastics, adhesives, cosmetics, cleaning products, detergents, Handspülmittel, Dishwashing detergents for automatic washer and

18th Use according to claim 17, wherein the additional 0.1 to 10 wt.-%, based on the composition

19th Composition comprising the compound as in any one of claims 1 to 8 defined.

20th Cosmetic composition according to claim 19, wherein 0.1 to 10, it.-% is defined as at least one of the compounds in any of claims 1 to 8, based on the total composition contains

21st Cosmetic composition according to claims 19 or 20, characterized in that it is selected from creams, shampoos, soaps, salves, powders, aerosols, deodorants.

22nd Detergent composition according to claim 19, characterized in that it 0.1 to 10 wt.-% of at least one of the compounds defined in any one of claims 1 to 8, based on the total composition.

23rd Detergent composition according to claim 19, characterized in that it 0.1 to 10 wt.-% of at least one of the compounds defined in any one of claims 1 to 8, based on the total composition contains

24th Handspülmittel composition according to Claim 19, characterized in that it 0.1 to 10 wt.-% of at least one of the compounds defined in any one of claims 1 to 8, based on the total composition contains.

25th Geschirrspülmittelzusammensetzung for dishwashers according to claim 19, characterized in that 0.1 to 10 wt.-% of at least one of the compounds defined in any one of claims 1 to 8, based on the total composition contains.

26th Fabric softener composition according to claim 19, wherein it from 0.1 to 10-% Of at least one of the compounds defined in any one of claims 1 to 8, based on the total composition contains.

27th Adhesive composition according to claim 19 comprising the compound as in any one of claims 1 to 8 defined. 28th Plastic composition according to claim 19 comprising the compound as in any one of claims 1 to 8 defined

29th Paint composition according to claim 19 comprising the compound as in any of claims 1 to 8 defined